

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-342362**

(43)Date of publication of application : **14.12.2001**

(51)Int.Cl.

**C08L101/06**

**C08K 5/134**

**C08K 5/3435**

**C08K 5/49**

(21)Application number : **2000-163328**

(71)Applicant : **ASAHI DENKA KOGYO KK**

(22)Date of filing : **31.05.2000**

(72)Inventor : **NAKAJIMA TOSHIO  
FUKUSHIMA MITSURU  
ISHII MANABU**

## (54) OXYGEN CONTAINING POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxygen containing polymer composition including a colorant having an excellent long-term weather resistance.

SOLUTION: From 0.001 to 5 pts.wt. (a) alkyl ester of 3,5-ditertiary butyl-4-hydroxybenzoic acid, from 0.001 to 5 pts.wt. (b) hindered amine light stabilizer having a 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidiny structure and from 0.05 to 10 pts.wt. (c) organic dyestuff are compounded with 100 pts.wt. oxygen-containing polymer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

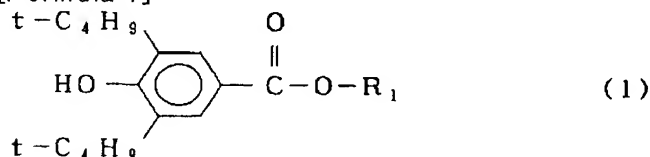
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

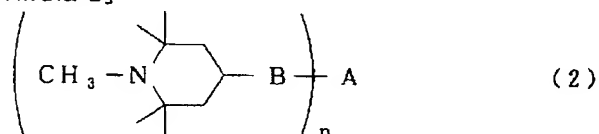
[Claim 1] the oxygenated polymer 100 weight section — as (a) light stabilizer — the following — the alkyl benzoate compound expressed with the general formula (1) of [—izing 1] — 0.001 — 5 weight section and (b) following — the oxygenated polymer constituent which comes to carry out [ 0.05—10 weight section combination of 0.001 — 5 weight section and the (c) organic pigment ] the hindered amine light stabiliser expressed with the general formula (2) of [—izing 2].

[Formula 1]



(式中、R<sub>1</sub> は炭素原子数 1～30 のアルキル基を表す。)

[Formula 2]



(式中、nは、1～10の整数を表し、Aは、(ポリ)カルボン酸化合物からn個

のOH基を除いた残基又は(ポリ)シアマル酸化合物からn個のOH基を除いた

残基を表し、Bは、酸素原子、—NH—、炭素原子数 1～8 のアルキル基R' を

有する—NR'—を表す。)

[Claim 2] The oxygenated polymer constituent according to claim 1 which furthermore comes to carry out 0.001—10 weight section content of the Lynn system antioxidant.

[Claim 3] The oxygenated polymer constituent according to claim 1 or 2 whose oxygenated polymer is a polymer which contains oxygen in a principal chain.

[Claim 4] The oxygenated polymer constituent according to claim 1 or 2 whose oxygenated polymer is a polymer also containing nitrogen.

[Translation done.]

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the oxygenated polymer constituent excellent in discoloration prevention by having blended the hindered amine light stabiliser which has in detail the alkyl benzoate compound and the specific structure of having an organic pigment and specific structure to an oxygenated polymer about the oxygenated polymer constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since oxygenated polymer mold goods are excellent also in thermal resistance and a moldability, they not only excel in many mechanical strengths, such as tensile strength, flexural strength, bending elasticity, shock resistance, creep under tensile force, and fatigue strength, but are widely used for various industrial components. However, although the mechanical property which was excellent as mentioned above was shown, in long-term use, especially long-term use on the outdoors, 4 thermoplastics itself deteriorates to an operation of heat, oxygen, or light, a surface appearance gets worse, or the conventional oxygenated POMA mold goods have the case where it stops being equal to practical use — a mechanical property is spoiled remarkably — and it could not necessarily be satisfied with a short-term operating condition of the mold goods from the weatherproof field, either.

[0003] Conventionally, various examination and a proposal are made about amelioration of the weatherability of oxygenated polymer mold goods. For example, polyacetal resin is used for the application of exterior parts and electrical machinery and apparatus, such as an automobile, a business machine, etc., and although endurance is demanded under the conditions exposed to daylight, a fluorescent lamp, or atmospheric air, in JP,6-184402,A, light stabilizer, such as benzotriazol, and aromatic series benzoate, a benzophenone, hindered amine light stabilizer, and the polyacetal resin constituent that added aliphatic series ester further are proposed by polyacetal resin. Weatherability with it was not obtained. [ sufficient / although weatherability's is improving / to some extent, when a polyacetal resin constituent given in this official report blends the charge of a coloring matter ] Moreover, in JP,10-182874,A, the constituent which blended the hindered phenol, the Lynn system processing stabilizer, the hindered amine \*\*\*\* agent, and the triazole system ultraviolet ray absorbent with polyamide resin is indicated as a charge of cable seeds material. Although the weatherability of extent which is also the case where the constituent of a publication blends the charge of a coloring matter with this official report was accepted, it was not what can be practically satisfied about weatherability over a long period of time.

[0004] Moreover, by JP,11-158358,A, blending a hindered amine light stabiliser, a hindered phenol system compound, Lynn or a thio phosphite system compound, and an ultraviolet ray absorbent is indicated to the polyester elastomer as the improvement approach of the weatherability of the polyester elastomer used in fields, such as fiber, and a film, mold goods. Although the urethane resin constituent is used as a coating agent in order to raise the weatherability of an unsaturated polyester resin furthermore, in JP,11-171942,A, blending a hindered amine light stabiliser and a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent to urethane acrylate is indicated. However, by these approaches, to some extent, although the improvement in the weatherability of an oxygenated polymer was accepted, in long-term use, especially long-term use on the outdoors, resin itself deteriorated according to an operation of heat, oxygen, or light, the surface appearance got worse, or there was a case where it stopped being equal to practical use, — a mechanical property is spoiled remarkably —, and it was not what can not necessarily be satisfied from the weatherproof field.

[0005] Therefore, the purpose of this invention is to offer the coloring agent content oxygenated polymer constituent which was excellent in weatherability over a long period of time.

[0006]

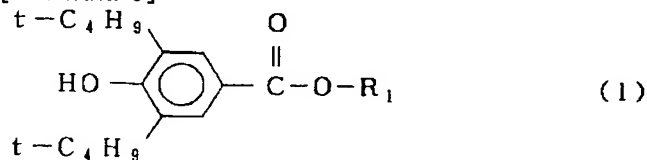
[Means for Solving the Problem] this invention persons did the knowledge of doing so the weatherability which

was excellent even when it toned with a coloring agent by adding the 3 and 5-dialkyl-4-hydroxybenzoic-acid alkyl ester and the hindered amine light stabiliser which are equivalent to the light stabilizer of an alkyl benzoate system compound among benzoate system light stabilizer to an oxygenated polymer, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0007] This invention is what was made based on the above-mentioned knowledge. In the oxygenated polymer 100 weight section (a) The alkyl benzoate compound expressed with the general formula (1) of following [—ized 3] as light stabilizer 0.001 – 5 weight section, (b) The oxygenated polymer constituent which comes to carry out [ 0.05–10 weight section combination of 0.001 – 5 weight section and the (c) organic pigment ] the hindered amine light stabiliser expressed with the general formula (2) of following [—ized 4] is offered.

[0008]

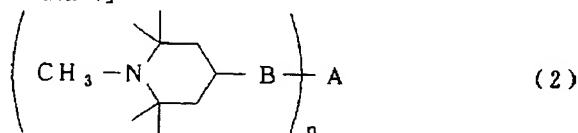
[Formula 3]



(式中、 $R_1$  は炭素原子数 1～30 のアルキル基を表す。)

[0009]

[Formula 4]



(式中、 $n$  は、1～10 の整数を表し、 $A$  は、(ポリ)カルボン酸化合物から  $n$  個

の OH 基を除いた残基又は (ポリ)シアヌル酸化合物から  $n$  個の OH 基を除いた

残基を表し、 $B$  は、酸素原子、 $-NH-$ 、炭素原子数 1～8 のアルキル基  $R'$  を

有する  $-NR'$  を表す。)

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the oxygenated polymer constituent of this invention is explained in full detail. As an oxygenated polymer used by this invention Various polycarbonates (PC) and polyethylene terephthalate (PET), Polybutylene terephthalate (PBT), Polyester resin [such as polyhexamethylene terephthalate, ]; A polymethyl methacrylate ; Polyacetal (PMMA) (POM); — (Polyamide PA); polyphenylene oxide (PPO); — (Polysulfone PS); polyether sulfone; — polyether ether ketone (PEEK); — poly allyl compound sulfone (PAS); — polyimide (PI); — polyamidoimide (PAI); The poly amino BISUMA RAID ; Polyether imide (PABI) (PEI); — olefin vinyl alcohol copolymer; — bismaleimide triazine resin; — polyurethane; — polyarylate; — phenol resin; — silicone resin; — unsaturated polyester; — diallyl-phthalate-resin; — epoxy resin; — urea resin; — styrene maleic resin — Styrene system high molecular compounds, such as styrene maleimide resin and butadiene methacrylic-acid methyl styrene (MBS) resin; the polymer alloy of a polycarbonate and styrene resin, polyvinyl acetate, etc. are mentioned.

[0011] It is desirable to use the polymer containing oxygen and the polymer also containing nitrogen for a principal chain as the above-mentioned oxygenated polymer. As a polymer containing oxygen, polyacetal, a polycarbonate, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyhexamethylene terephthalate, polyphenylene oxide, polysulfone, polyether sulfone, a polyether ether ketone, the poly allyl compound sulfone, polyarylate, silicone resin, etc. are mentioned to the above-mentioned principal chain. Moreover, as a polymer also containing the above-mentioned nitrogen, a polyamide, polyimide, polyether imide, polyurethane, a urea resin, etc. are mentioned.

[0012] What combined two or more sorts of oxygenated polymers if needed is sufficient as the oxygenated polymer used by this invention, and it may be used combining the thermoplastics or thermosetting resin other than an oxygenated polymer. As thermoplastics other than the above-mentioned oxygenated polymer, olefin system high molecular compounds, such as alpha olefin polymers, such as low density polyethylene, straight chain-like low density polyethylene, high density polyethylene, polypropylene, polybutene -1, Poly 3-

methylbutene, the poly methyl pentene, ethylene / propylene block, or a random copolymer, a polyvinyl chloride, polystyrene, ABS plastics, a polyphenyl sulfide, etc. are mentioned, and melamine resin is mentioned as the above-mentioned thermosetting resin. However, the blending ratio of coal of resin other than these oxygenated polymers is below 50 weight sections to the oxygenated polymer 100 weight section.

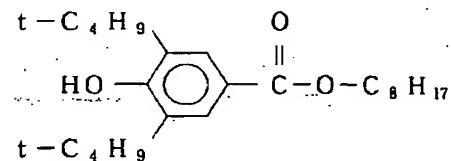
[0013] R1 in the alkyl benzoate compound expressed with said general formula (1) used by this invention As an alkyl group expressed, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, the second butyl, tertiary butyl, pentyl, the third pentyl, hexyl, heptyl, octyl, the third octyl, 2-ethylhexyl, nonyl, DESHIRU, undecyl, dodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, behenyl, thoria KONCHIRU etc. mentioned

[0014] More specifically as an alkyl benzoate compound expressed with a general formula (1), compound No.1—No.4 of following [—ized 5]— [—izing 8] are mentioned. However, this invention is not restricted to the following instantiation at all.

[0015]

[Formula 5]

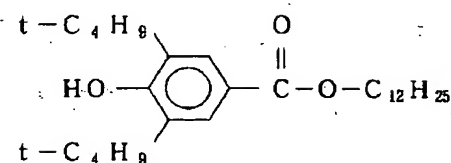
化合物No.1



[0016]

[Formula 6]

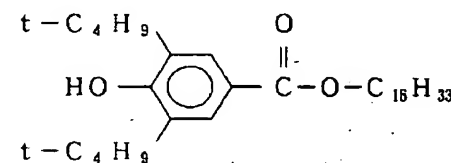
化合物No.2



[0017]

[Formula 7]

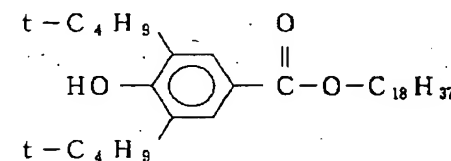
化合物No.3



[0018]

[Formula 8]

化合物No.4



[0019] the loadings of the above-mentioned alkyl benzoate compound — said oxygenated polymer 100 weight section — receiving — 0.001 — 5 weight section — it is 0.05 — 3 weight section more preferably. Even if sufficient weatherability is not demonstrated to an oxygenated polymer under in the 0.001 weight sections but the loadings of the above-mentioned alkyl benzoate compound add exceeding 5 weight sections conversely, there are problems, such as bleeding, and the effectiveness beyond it cannot be expected.

[0020] In the hindered amine light stabiliser expressed with said general formula (2) used by this invention As a \*\* (Pori) carboxylic acid which offers the residue except n OH radicals, from the carboxylic-acid compound expressed with A (Pori) An acetic acid, a benzoic acid, 4-trifluoromethyl benzoic acid, a salicylic acid, oxalic

acid, A malonic acid, a SUKUSHIN acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, An azelaic acid, a sebacic acid, dodecane diacid, 2-methyl succinic acid, 2-methyl adipic acid, 3-methyl adipic acid, 3-methyl pentane diacid, 2-methyl octanedioic acid, 3, 8-dimethyl decanedioic acid, 3, 7-dimethyl decanedioic acid, hydrogenation dimer acid, Dimer acid, a phthalic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, an alt.phthalic acid, Naphthalene dicarboxylic acid, cyclohexane dicarboxylic acid, trimellitic acid, Trimesic acid, propane - 1, 2, 3-tricarboxylic acid, propane - 1, 2, 3-tricarboxylic acid monochrome - dialkyl ester, Pentane - 1, 3, 5-tricarboxylic acid, pentane - 1, 3, 5-tricarboxylic acid monochrome - dialkyl ester, Butane - 1, 2, 3, 4-tetracarboxylic acid, butane - 1, 2, 3, 4-tetracarboxylic acid monochrome - trialkyl ester, Pentane - 1, 2, 3, 4, 5-PENTA carboxylic acid, pentane - 1, 2, 3, 4, 5-PENTA carboxylic acid monochrome - tetra-alkyl ester, A condensate with a multiple-valued amine or polyhydric alcohol these carboxylic acids or next, such as hexanes 1, 2, 3, 4, and 5, 6-hexa carboxylic acid, hexanes 1, 2, 3, 4, and 5, and 6-hexa carboxylic acid monochrome - pen tar kill ester, is mentioned.

[0021] As the above-mentioned multiple-valued amine, the following (aliphatic series polyamine), (alicyclic polyamine), (aromatic series polyamine), etc. are mentioned, for example (other polyamine).

(Aliphatic series polyamine) Diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, N', and the polyether polyamine that changed the end OH of polyether polyols, such as polyethylene polyamine, such as N'-screw (3-aminopropyl) ethylenediamine, polyoxy propylenediamine, and polyoxypropylene triamine, into the amino group

(Alicyclic polyamine) A MENSENJI amine, isophorone diamine, norbornene diamine, screw (4-amino-3-methyl dicyclohexyl) methane, diamino hexylmethane, a screw (aminomethyl) cyclohexane, N-aminomethyl piperazine, 3, the 9-screws (3-aminopropyl) 2, 4, and 8, 10-tetraoxaspiro (5 5) undecane.

(Aromatic series polyamine) Meta xylene diamine, alpha-(m/p aminophenyl) ethylamine, m-phenylenediamine, diamino diphenylmethane, diaminodiphenyl sulfone, diamino diethyl dimethyl diphenylmethane, diamino diethyl diphenylmethane, dimethyl thio toluene diamine, diethyl toluene diamine, alpha, and alpha'-screw (4-aminophenyl)-p-diisopropylbenzene, dithio dianiline.

(Other polyamine) A hydrazine, ethylenediamine, propylenediamine, xylene diamine, adipic acid dihydrazide, isophorone diamine, a piperazine and its derivative, a phenylenediamine, tolylenediamine, xylene diamine, isophthalic acid dihydrazide.

[0022] As the above-mentioned polyhydric alcohol, for example, it is the following (bivalence), and (more than trivalence) alcohol is mentioned.

Ethylene glycol, 1, 2-propanediol, 1,3-propanediol, (Bivalence) 2-methyl 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 3-methyl pentanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1, 7-heptane diol, 1, 8-octanediol, the 2-methyl -1, 8-octanediol, 1, 9-nonane diol, 1, 10-Decanediol, a diethylene glycol, Aliphatic series diols, such as triethylene glycol, screw-(beta-hydroxy ethoxy) benzene, 3, the 9-screws (2-hydroxy - 1 and 1-dimethyl) 2, 4, and 8, and 10-tetraoxaspiro (5 5) undecane Alicyclic diols, such as cyclohexane dimethanol and cyclohexane diol

((More than) Trivalence) A glycerol, trimethylolpropane, hexitol, pentitols, a glycerol, pentaerythritol, JIPEN erythritol, tetramethylol propane.

[0023] Moreover, in the hindered amine light stabiliser expressed with said general formula (2) used by this invention, the \*\* (Pori) cyanuric acid compound which offers the residue except n OH radicals is cyanuric acid which may be connected with a multiple-valued amine or polyhydric alcohol from the cyanuric acid compound expressed with A (Pori). As this multiple-valued amine and polyhydric alcohol, the same thing as the above-mentioned multiple-valued amine and polyhydric alcohol which form an above-mentioned carboxylic acid and an above-mentioned condensate is mentioned, for example.

[0024] Moreover, as an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-8 expressed with R' in B in said general formula (2), methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, the second butyl, tertiary butyl, isobutyl, amyl, isoamyl, the third amyl, hexyl, cyclohexyl, heptyl, iso heptyl, the third heptyl, 1-ethyl pentyl, n-octyl, iso octyl, the third octyl and 2-ethylhexyl are mentioned.

[0025] As a hindered amine light stabiliser expressed with said general formula (2) More specifically For example, 1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl stearate, Screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacate, 1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl methacrylate, Tetrakis (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) - 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylate, Screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl)-2-butyl-2-(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxybenzyl) malonate, 1, 5, 8, and 12-tetrakis [2 and 4-screw (N-butyl-N-(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) amino)-s-triazine-6-IRU] -1, 5 and 8, a 12-tetraaza dodecane, 1, 6, and 11-tris [2 and 4-screw (N-butyl-N-(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) amino)-s-triazine-6-ylamino] Undecane, 3, 9-screw [1 and 1-dimethyl-2-{tris (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl)oxy carbonyl} butyl carbonyloxy] ethyl]-tetraoxaspiro [2, 4, 8, and 10-] [5.5] undecane, A screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl)

(tridecyl), -1, 2 and 3, 4-butanetetracarboxylate, etc. are mentioned.

[0026] This hindered amine light stabiliser is the point of weatherproof improvement, and does so said alkyl benzoate compound and synergistic effect which are used in this invention. These hindered amine light stabilisers may be independent, or may be used together two or more sorts. the loadings of the above-mentioned hindered amine light stabiliser — said oxygenated polymer 100 weight section — receiving — 0.001 – 5 weight section — it is 0.01 – 3 weight section more preferably. Since there is a possibility of effectiveness beyond it not being expected but reducing physical properties on the contrary when effectiveness with the loadings of the above-mentioned hindered amine light stabiliser sufficient in under the 0.001 weight sections is not acquired and it blends exceeding 5 weight sections, it is not desirable.

[0027] Moreover, the Lynn system antioxidant can be further blended with the constituent of this invention if needed. As this Lynn system antioxidant, for example Tris (nonylphenyl) phosphite, Tris (monochrome, JI mixing nonylphenyl) phosphite, tris (2, 4-JI tertiary butylphenyl) phosphite, A tetrapod (C12-15 mixed alkyl) and bisphenol A diphosphite, A tetrapod (tridecyl) -4, 4'-butylidenebis (the 3-methyl-6-third butylphenol) diphosphite, Hexa (tridecyl) -1, 1, 3-tris (2-methyl-5-tertiary butyl-4-hydroxyphenyl) butane triphosphite, Distearylpentaerythritoldiphosphite, screw (2, 4-JI tertiary butylphenyl) pentaerythritoldiphosphite, Screw (2, 6-JI tertiary butyl-4-methylphenyl) pentaerythritoldiphosphite, Screw (2, 4-JIKUMIRU phenyl) pentaerythritoldiphosphite, -ethylidene screw (4, 6-JI tertiary butylphenyl) fluoro phosphite, and 2 and 2 '2, 2'-methylenebis (4, 6-JI tertiary butylphenyl) octylphosphite, tetrakis (2, 4-JI tertiary butylphenyl) biphenylene diphosphonate, etc. are mentioned. Also in these compounds, especially tris (2, 4-JI tertiary butylphenyl) phosphite, screw (2, 4-JI tertiary butylphenyl) pentaerythritoldiphosphite, tetrakis (2, 4-JI tertiary butylphenyl) biphenylene diphosphonate, and screw (2, 6-JI tertiary butyl-4-methylphenyl) pentaerythritoldiphosphite are the Lynn system antioxidant guided at least to orthochromatic from the phenols which have a tertiary butyl radical, and its stabilization effect is greatly desirable.

[0028] the loadings of the above-mentioned Lynn system antioxidant — said oxygenated polymer 100 weight section — receiving — desirable — 0.001 – 10 weight section — it is 0.01 – 5 weight section more preferably. Since there is a possibility of effectiveness beyond it not being expected but reducing physical properties on the contrary when effectiveness with the loadings of the above-mentioned Lynn system antioxidant sufficient in under the 0.001 weight sections is not acquired and it blends exceeding 10 weight sections, it is not desirable.

[0029] The oxygenated polymer constituent of this invention is toned and used by the organic pigment in the application of automatic exterior parts in the car, an electrical part, etc., and, specifically, an azo system pigment, a phthalocyanine system pigment, a condensation polycyclic pigment, etc. are mentioned as this organic pigment. As an azo system pigment, for example Lake Red C, Watchung Red, Azo lake pigments, such as brilliant carmine 6B, HOSUTA palm yellow H4G, Nova palm yellow H2G, the nova palm red HFT, the PV fast yellow HG, PV fast yellow H3R, PV Bordeaux HF3R, PV carmine HF4C, Benzimidazolone pigments, such as PV red HF2B, PV fast MARUN HMF01, and PV fast Brown HFR, JIARIRIDO pigments, such as JIARIRIDO yellow, JIARIRIDO Orange, pyrazolone red, and the PV fast yellow HR, Chromophthal yellow 8GN, chromophthal yellow 6G, chromophthal yellow 3G, Chromophthal yellow GR, clo MOFUTARU Orange 4R, clo MOFUTARU Orange GP, Condensation azo system pigments, such as chromophthal scarlet RN, chlromophtal red G, chlromophtal red BRN, chlromophtal red BG, chlromophtal red 2B, and clo MOFUTARU Brown 5R, etc. are mentioned. As a phthalocyanine system pigment, a copper phthalocyanine blue, Phthalocyanine Green, etc. are mentioned, for example. As a condensation polycyclic pigment The Quinacridone system pigments, such as the PV fast pink E, the SHINKASHA red B, and the SHINKASHA red Y, IRUGA gin yellow 2GLT, IRUGA gin yellow 3RLTN, the isoindolinone system pigment of clo MOFUTARU Orange 2G grade, Perylene system pigments, such as perylene red, perylene MARUN, and perylene Scarlett, Dioxazine system pigments, such as peri non system pigments, such as a peri non orange, and dioxazine violet, Kino FUTARON system pigments, such as anthraquinone system pigments, such as Phi Lester Yellow RN, chlromophtal red A3B, and the Indanthrene blue, and PARIO toll yellow L0960HG, etc. are mentioned.

[0030] Since the physical properties of a resin constituent will fall remarkably if it is hardly colored under in the 0.05 weight sections to said oxygenated polymer 100 weight section but 10 weight sections are exceeded, the loadings of the above-mentioned organic pigment have desirable 0.05 – 10 weight section, and its 0.1 – 5 weight section is more desirable.

[0031] Other inorganic pigments other than the above-mentioned organic pigment may be used if needed. As an example of an inorganic pigment, blue and green system inorganic pigments, such as titanium system pigments, such as ferrous-oxide system pigments, such as iron black, a red oxide, and a zinc ferrite pigment, titanium oxide, nickel antimony titan yellow, and chromium antimony titan yellow, ultramarine blue, cobalt blue, chromic oxide, and spinel Green, other carbon black, zinc sulfide, aluminium powder, etc. are mentioned, for example.

[0032] Moreover, a general-purpose additive can be used for the constituent of this invention in the range



which does not prevent the purpose of this invention. As these additives, for example A phenolic antioxidant; thioether system anti-oxidant; benzophenone system, A benzotriazol system, benzoate systems other than the compound expressed with said general formula (1), light stabilizer [such as a triazine system,]; — hindered amine light stabiliser [other than said general formula (2)]; — calcium stearate — Metallic soap; hydrotalcites, such as calcium stearyl lactylate, zinc stearate, and a sodium stearate; Aluminum-p-tertiary butyl benzoate, A JIBEN zylidene sorbitol, a G p-methyl benzylidene sorbitol, Nucleating agent; antistatic-agent; flame-retarder; lubricant, such as screw (4-tertiary butylphenyl) phosphate sodium salt, 2, and 2'-methylenebis (4, 6-JI tertiary butylphenyl) phosphate sodium salt; Talc, Inorganic bulking agent; heavy-metal deactivator; bulking agent; plasticizer; epoxy compound; organic tin compound; foaming agents, such as a calcium carbonate and a glass fiber; processing aid etc. can be blended.

[0033] As the above-mentioned phenolic antioxidant, for example Stearyl-beta-(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, Stearyl-beta-(3-tertiary butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionate, 1, 6-hexa methylenebis [beta-(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A triethylene glycol screw [beta-(3-tertiary butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionate], 1, 6-hexa methylenebis [beta-(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A triethylene glycol screw [beta-(3-tertiary butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionate], 3, 9-screw [1 and 1-dimethyl-2-(beta-3-tertiary butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy ethyl]-tetraoxaspiro [2, 4, 8, and 10-] [5, 5] undecane, 1, 3, 5-tris [beta-(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy ethyl] ISOSHI nurate, Tetrakis [methylene-beta-(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] methane, 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, 2, and 2'-methylenebis (the 4-methyl-6-third butylphenol), 2 and 2'-methylenebis (the 4-ethyl-6-third butylphenol), A - ethylidene screw (4, third butylpheno of 6-JI), and 2 and 2' 2, 2'-ethylidene screw (the 4-second butyl-6-third butylphenol), Screw [3 and 3-screw (4-hydroxy-3-tertiary butylphenyl) BUCHIRIKKU acid] glycol ester, A - butylidenebis (6-tertiary butyl-m-cresol), and 4 and 4' 4, 4'-thio screw (6-tertiary butyl-m-cresol), 1 and 1'3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-tertiary butylphenyl) butane, 1, 3, 5-tris (3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxybenzyl) - 2, 4, 6-trimethyl benzene, 1, 3, 5-tris (2, 6-dimethyl-3-hydroxy-4-tertiary butyl benzyl) isocyanurate, 1 and 3, 5-tris (3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate, etc. are mentioned.

[0034] As the above-mentioned thioether system anti-oxidant, the ester of alkyl (C=8-18) thio propionic acids, such as dialkyl thiodipropionate, such as dilauryl -, dimyristyl -, and distearyl thiodipropionate, and a pentaerythritol tetrapod (dodecyl thiopropionate), is mentioned.

[0035] moreover, as light stabilizer other than the compound expressed with said general formula (1) For example, 2, 4-dihydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy benzophenones, such as 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, 5, and 5'-methylenebis (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone); (2'2'-hydroxy-5'-methylphenyl) Benzotriazol, Benzotriazol, (The 2'2'-hydroxy-5'-third octyl phenyl) 2-(2'-hydroxy - 3', 5-JI tertiary butylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3'5'-JI tertiary butylphenyl)-5-chlorobenzo triazole, 2-(2'-hydroxy-3' - tertiary butyl -5'-methylphenyl)-5-chlorobenzo triazole, 2-(2' - hydroxy-3', 5'-JIKUMIRU phenyl) benzotriazol, 2-(2' hydroxyphenyl) benzotriazols, such as a 2 and 2'-methylenebis (4-third octyl-6-benzo thoria ZORIRU) phenol; A phenyl SARISHI rate, Benzoate, such as resorcinol mono-benzoate, 2, 4-JI tertiary butylphenyl-3', and 5' -JI tertiary butyl -4'-hydroxy benzoate; 2, 4-diphenyl-6-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl) 1,3,5-triazine, 2, 4-screw - (2, 4-dimethylphenyl) -6 -(2-hydroxy-4-octoxy phenyl)- 1,3,5-triazine, Triazine system 2-ethyl-2'-ethoxy oxanilide, such as 2 and 4-diphenyl-6-(2-hydroxy-4-HEKISHIROKISHI) 1,3,5-triazine, Permutation oxanilide, such as 2-ethoxy-4'-dodecyl oxanilide; ethyl-alpha-cyano - Cyanoacrylate, such as beta and beta-diphenyl acrylate and methyl-2-cyano-3-methyl-3-(p-methoxyphenyl) acrylate, is mentioned.

[0036] moreover, as hindered amine light stabilisers other than said general formula (2) For example, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl stearate, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl benzoate, screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, Screw (1-octoxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-piperidyl methacrylate, tetrakis (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) - 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylate, Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) JI (tridecyl) - 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylate, 3 and 9-screw [1 and 1-dimethyl-2-[tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyloxy carbonyloxy) butyl carbonyloxy} ethyl]-tetraoxaspiro [2, 4, 8, and 10-] [5.5] undecane etc. is mentioned.

[0037] As a cyanuric chloride condensation mold hindered amine system compound 1, 6-screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl amino) hexane /2, a 4-dichloro-6-morpholino-s-triazine polycondensation object, 2, 1, 6-screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl amino) hexane /4 - Dichloro-6-third octyl amino-s-triazine polycondensation object, 1, 5, 8, and 12-tetrakis [2 and 4-screw (N-butyl-N-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) amino)-s-triazine-6-IRU] -1, 5 and 8, a 12-tetraaza dodecane, 1, 6, and 11-tris [2 and 4-screw (N-butyl-N-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) amino)-s-triazine-6-ylamino] An undecane etc. is mentioned.

[0038] Moreover, as an amount type hindered amine system compound of giant molecules, 1-(2-hydroxyethyl)-



2, 2 and 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERIDI Norian /diethyl succinate polycondensation object, 1, and 6-screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl amino) hexane /dibromoethane polycondensation object is mentioned.

[0039] Since about [ that improvement in the addition effectiveness is not obtained ] or cost will become high if other above-mentioned additives may be used by one kind or two or more kind mixing, and, as for the total loadings, effectiveness is not acquired under in the 0.001 weight sections to said oxygenated polymer 100 weight section and 10 weight sections are exceeded, they are 10 weight sections from the 0.001 weight sections.

[0040] The oxygenated polymer constituent of this invention is used for the application of components, such as automatic in-the-car external articles, such as components of an electron and electrical parts, such as heat-resistant components of heat equipments, such as an iron and a dryer, a connector, a switch, and a case, a personal computer, FAX, and a copying machine, a tank, engine enclosure, a door mirror, and a bumper, a clock, a camera, and a gas burner, etc. with each well-known means, such as extrusion molding, injection molding, compression molding, and laminate molding.

[0041]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to these examples.

[0042] (An example 1 and example 1 of a comparison) The compound shown in the following tables 1-3 was kneaded at 240 degrees C with the twin screw extruder, and the pellet was created by the pelletizer, respectively. The test piece was created with the injection molding method using these pellets, respectively with the molding temperature of 240 degrees C, and the die temperature of 80 degrees C. The temperature of 83 degrees C by the sunshine weather meter (with no rain), the elongation remaining rate after the 960-hour UV irradiation by 50% humidification (%), and the color difference after 480-hour UV irradiation ( $\Delta E$ ) were measured with the reflection method using these test pieces. Those results are shown in the following tables 1-3.

[0043]

[Table 1]

(配合量の単位：重量部)

	実 施 例				
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
ナイロン 6 *1	100	100	100	100	100
(フェノール系酸化防止剤) AO-80 *2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) PEP-24 *3	0.1	—	—	—	—
(リン系酸化防止剤) PEP-36 *4	—	0.1	—	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) 2112 *4	—	—	0.1	—	—
(アルキルベンゾエート) 前記化合物No. 3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(Nメチル-HALS) LA-52 *6	0.1	0.1	0.1	0.05	0.3
酸化チタン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
フタロシアニブルー	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
960時間 伸び残率 (%)	94	96	90	85	97
480時間 $\Delta E$	0.3	0.3	0.5	0.7	0.2

[0044]

[Table 2]

(配合量の単位：重量部)

		実 施 例				
		1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
ナ イ ロ ン 6		100	100	100	100	100
(フェノール系酸化防止剤) AO-80		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) PEP-24		0.1	—	—	—	—
(リン系酸化防止剤) PEP-36		—	0.1	—	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) 2112		—	—	0.1	—	—
(アルキルベンゾエート) 前記化合物No. 3		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
N メ チ ル H A L S	LA-52	—	—	—	0.05	0.3
	LA-62 *7	0.1	—	—	—	—
	LA-63 *8	—	0.1	—	—	—
	化合物 B *9	—	—	0.1	—	—
酸 化 チ タ ン		1.0	1.0	1.0	—	—
(有機顔料) フタロシアニンブルー		0.3	0.3	0.3	—	—
(有機顔料) 縮合アゾ系 Pigment Red		—	—	—	1.2	1.2
960時間 伸び残率 (%)		94	90	83	80	92
480時間 ΔE		0.3	0.5	0.8	1.0	0.6

[0045]

[Table 3]

(配合量の単位: 重量部)

	比 較 例					
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
ナ イ ロ ン 6	100	100	100	100	100	100
(フェノール系酸化防止剤) AO-80	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
(リン系酸化防止剤) PEP-36	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(アルキルベンゾエート) 前記化合物No. 3	—	0.1	—	—	0.1	—
(フェニルベンゾエート) 化合物C *10	0.1	—	0.1	0.1	—	0.1
(Nメチル-HALS) LA-52	0.1	—	—	—	—	—
(NH-HALS) LA-57 *11	—	0.1	0.1	—	—	0.1
(NH-HALS) LA-67 *12	—	—	—	0.1	0.1	—
酸 化 チ タ ン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—
(有機顔料) フタロシアニンブルー	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—
(有機顔料) 縮合アゾ系 Pigment Red	—	—	—	—	—	1.2
960時間 伸び残率 (%)	70	40	62	45	65	70
480時間 ΔE	2.5	4.0	1.7	2.3	2.2	1.5

[0046] The comment of \*1~\*12 in the above-mentioned table 1-3 is as follows.

\*1: Unitika nylon 6 \*2, 3, 9-screw [2 - (3-*t*-butyl-4-hydroxy-5-methyl hydronalium SHINNAMO yloxy)-1, 1-dimethyl ethyl]-2, 4 and 8, 10-tetraoxaspiro (5 5) undecane \*3 bis (2,4-di-*tert*-butylphenyl) pentaerythritoldiphosphite \*4 : A screw (2, 6-G *t*-butyl-4-methylphenyl) pentaerythritoldiphosphite \*5 tris (2, 4-G *t*-butylphenyl) phosphite \*6: — tetrakis (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) -1, and 2 and 3 — 4-butanetetracarboxylate \*7 : A screw A screw (Tridecyl) -J1 (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) (Tridecyl) 4 -1, 2 and 3, 4-butanetetracarboxylate \*8, 3, 9-screw [1 and 1-dimethyl -2 {tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)oxy carbonyl} butyl carbonyloxy} ethyl] 2, 8, 10-tetraoxaspiro [5, 5] undecane \*9: 1, 5, 8, 12-tetrakis [2, 4-screw ( ) [N-butyl-N-] Amino-s-triazine-6-IRU]-1, 5 and 8, 12-tetraaza dodecane \*10, 2, 4-G *t*-butylphenyl -3, 5-G *t*-butyl-4-hydroxy benzoate \*11 : Tetrakis (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) (6 [2, 2, 6, and ]-tetramethyl-4-piperidyl)-1, 2 and 3, 4-butanetetracarboxylate \*12: Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) J1 (tridecyl) -1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylate [0047] (An example 2 and example 2 of a comparison) Polyacetal resin (the product made from Polyp Lastic: each stabilizer shown in the following Table 4 and 5 was added to the trade name "Duracon M90" 100 weight section, melting kneading was carried out at 230 degrees C after mixing using 40mm single screw extruder with the Henschel mixer, and the constituent of a pellet type was prepared, respectively.) Subsequently, the test piece was fabricated at 200 degrees C using the injection molding machine from these pellets, and crack initiation time amount was measured by the following approach.

[0048] (Crack initiation time amount) With the weather meter, the existence of the crack of the front face of a test piece was observed with the 10 times as many magnifier as this after the exposure under 83-degree C conditions, and the test piece was made into crack initiation time amount with the time amount which the crack generated for the first time. The color difference (deltaE) was measured by the still more nearly same approach

as an example 1 with the elongation remaining rate (%) and reflection method of 1000 hours after. However, exposure time of color difference measurement is made into 1000 hours. Those results are shown in the following Table 4 and 5.

[0049]

[Table 4]

(配合量の単位：重量部)

		実 施 例			
		2-1	2-2	2-3	2-4
ポリアセタール樹脂		100	100	100	100
(フェノール系酸化防止剤) AO-80		0.1	0.1	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) PEP-36		0.1	0.1	0.1	0.1
(アルキルベンゾエート) 前記化合物No. 3		0.3	0.3	0.3	0.3
N メ チ ル H A L S	LA-52	0.3	—	—	—
	LA-62	—	0.3	—	—
	LA-63	—	—	0.3	—
	化合物C *13	—	—	—	0.3
酸 化 チ タ ン		1.0	1.0	1.0	1.0
(有機顔料) フタロシアニンブルー		0.3	0.3	0.3	0.3
クラック発生時間		1500	1400	1300	1300
1000時間後 伸び残率 (%)		73	70	65	64
1000時間 耐候性 ΔE		10.5	11.2	11.8	12.0

[0050]

[Table 5]

(配合量の単位：重量部)

	比較例				
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
ポリアセタール樹脂	100	100	100	100	100
(フェノール系酸化防止剤) AO-80	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) PEP-36	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(アルキルベンゾエート) 前記化合物No. 3	—	0.3	—	—	0.3
(フェニルベンゾエート) 化合物C	0.3	—	0.3	0.3	—
(Nメチル-HALS) LA-52	0.3	—	—	—	—
(NH-HALS) LA-57	—	0.3	0.3	—	—
(NH-HALS) LA-67	—	—	—	0.3	—
(NH-HALS) 化合物D *14	—	—	—	—	0.3
酸化チタン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(有機顔料) フタロシアニンブルー	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
クラック発生時間	1200	1100	1000	900	1000
1000時間後 伸び残率 (%)	55	48	44	38	45
1000時間 耐候性 ΔE	16.8	17.8	17.5	18.0	17.5

[0051] \*13 in above-mentioned Table 4 and 5 and the comment of \*14 are as follows.

\* 13:1, 5 and 8, 12-tetrakis [2, 4-screw (N-butyl-N-) (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) amino-s-triazine-6-IRU]-1, 5 and 8, and 12-tetraaza dodecane \* — 14:1, 5 and 8, 12-tetrakis [2, and 4-screw (N-butyl-N- (2, 2, and 6 —)) 6-tetramethyl-4-piperidyl amino-s-triazine-6-IRU] -1, 5 and 8, 12-tetraaza dodecane

[0052] (An example 3 and example 3 of a comparison) The compound shown in the following Table 6 and 7 was kneaded at 210 degrees C with the extruder, and the pellet was created by the pelletizer, respectively. The test piece of a dumbbell mold was created with the injection molding method using these pellets, respectively with the molding temperature of 200 degrees C, and the die temperature of 80 degrees C. deltaYI after the 1000-hour UV irradiation by crack initiation time amount and the sunshine weather meter (with no rain) was measured with the reflection method using these test pieces. Those results are shown in the following Table 6 and 7.

[0053]

[Table 6]

(配合量の単位：重量部)

		実 施 例			
		3-1	3-2	3-3	3-4
エーテル系ウレタン		100	100	100	100
(フェノール系酸化防止剤) AO-80		0.1	0.1	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) PEP-36		0.1	0.1	0.1	0.1
(アルキルベンゾエート) 前記化合物No. 3		0.1	0.1	0.1	0.1
N メ チ ル H A L S	LA-52	0.1	—	—	—
	LA-62	—	0.1	—	—
	LA-63	—	—	0.1	—
	化合物 B	—	—	—	0.1
(有機顔料) フタロシアニンブルー		1.2	1.2	1.2	1.2
クラック発生時間		1800	1900	1700	1700
1000時間後 ΔYI		6.0	5.4	6.2	6.3

[0054]

[Table 7]

(配合量の単位：重量部)

	比較例				
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
エーテル系ウレタン	100	100	100	100	100
(フェノール系酸化防止剤) AO-80	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) PEP-36	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(アルキルベンゾエート) 前記化合物No. 3	—	0.1	—	—	0.1
(フェニルベンゾエート) 化合物C	0.1	—	0.1	0.1	—
(Nメチル-HALS) LA-52	0.1	—	—	—	—
(NH-HALS) LA-57	—	0.1	0.1	—	—
(NH-HALS) LA-67	—	—	—	0.1	—
(NH-HALS) 化合物D *14	—	—	—	—	0.1
(有機顔料) フタロシアニンブルー	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
クラック発生時間	1400	1200	1100	1000	1000
1000時間後 $\Delta Y I$	9.3	8.7	10.2	11.5	11.0

[0055] Except not blending an organic pigment in combination of the example 2-1 of the example 1 of reference - 3 above, the example 2-1 of a comparison, and the example 2-3 of a comparison, the specimen was created, respectively like the aforementioned example 2-1, the example 2-1 of a comparison, and the example 2-3 of a comparison, and the elongation remaining rate (%) and the color difference ( $\Delta E$ ) of the same crack initiation time amount as the above and 1000 hours after were measured. Those results are shown in the following table 8.

[0056]

[Table 8]



(配合量の単位：重量部)

	参 考 例		
	1	2	3
ポリアセタール樹脂	100	100	100
(フェノール系酸化防止剤 AO-80)	0.1	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) PEP-36	0.1	0.1	0.1
(アルキルベンゾエート) 前記化合物No. 3	0.3	—	—
(フェニルベンゾエート) 化合物C	—	0.3	0.3
(Nメチル-HALS) LA-52	0.3	0.3	—
(NH-HALS) LA-57	—	—	0.3
クラック発生時間	2000	1900	1800
1000時間後 伸び残率 (%)	79	77	75
1000時間 耐候性 ΔE	8.6	8.9	9.0

[0057] From the result of the above-mentioned tables 1-7, it was checked by carrying out concomitant use addition of an alkyl benzoate compound and the N-methyl hindered amine compound that an oxygenated polymer with the weatherability which was excellent even when it toned is obtained. Sufficient weatherability was not obtained, when a phenyl benzoate compound was used instead of an alkyl benzoate compound, and when NH-hindered amine compound was used instead of N-methyl hindered amine compound.

[0058] However, the engine-performance difference by the class of the benzoate system light stabilizer with which the reinforcement and weatherability of an oxygenated polymer with which the organic pigment is not blended are blended, and hindered amine light stabiliser was not accepted so that more clearly than the above-mentioned table 8. As mentioned above, by blending an organic pigment, by the conventional oxygenated polymer, to that (example of a comparison) to which reinforcement and weatherability fall remarkably, by this invention, by combining with an oxygenated polymer the hindered amine light stabiliser which has a specific alkyl benzoate compound and specific structure shows that the oxygenated polymer excellent in reinforcement and weatherability is obtained, even when an organic pigment is blended.

[0059]

[Effect of the Invention] Although the oxygenated polymer of this invention contains an organic pigment, it is excellent in weatherability over a long period of time.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-342362

(P2001-342362A)

(43)公開日 平成13年12月14日(2001.12.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テームト(参考)

C 0 8 L 101/06

C 0 8 L 101/06

4 J 0 0 2

C 0 8 K 5/134

C 0 8 K 5/134

5/3435

5/3435

5/49

5/49

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2000-163328(P2000-163328)

(22)出願日 平成12年 5 月31日(2000. 5. 31)

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番35号

(72)発明者 中島 寿男

埼玉県浦和市白幡 5 丁目 2 番13号 旭電化  
工業株式会社内

(72)発明者 福島 充

埼玉県浦和市白幡 5 丁目 2 番13号 旭電化  
工業株式会社内

(74)代理人 100076532

弁理士 羽島 修

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含酸素ポリマー組成物

(57)【要約】

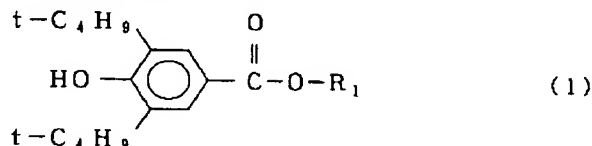
【課題】 長期耐候性に優れた着色剤含有含酸素ポリマー組成物を提供すること。

【解決手段】 含酸素ポリマー 100 重量部に、(a) 3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル 0.001~5 重量部、(b) 1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル構造を有するヒンダードアミン系光安定剤 0.001~5 重量部、及び(c) 有機顔料 0.05~10 重量部を配合する。

【特許請求の範囲】

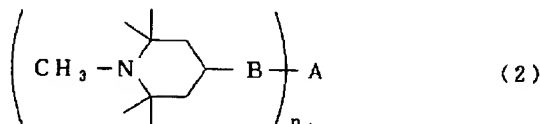
【請求項１】 含酸素ポリマー１００重量部に、（ａ）  
光安定剤として下記〔化１〕の一般式（１）で表される  
アルキルベンゾエート化合物を０．００１～５重量部、

(b) 下記〔化2〕の一般式(2)で表されるヒンダー\*



(式中、R<sub>1</sub> は炭素原子数1～30のアルキル基を表す。)

〔化2〕



(式中、 $n$ は、1～10の整数を表し、 $A$ は、(ポリ)カルボン酸化合物から $n$ 個

のOH基を除いた残基又は（ポリ）シアヌル酸化合物からn個のOH基を除いた

残基を表し、Bは、酸素原子、 $-NH-$ 、炭素原子数1~8のアルキル基R'を

有する-NR'-を表す。)

【請求項 2】 さらにリン系酸化防止剤を 0.001～10 重量部含有させてなる請求項 1 記載の含酸素ポリマー組成物。

【請求項３】 含酸素ポリマーが、主鎖に酸素を含有するポリマーである請求項１又は２記載の含酸素ポリマー組成物。

【請求項４】 含酸素ポリマーが、窒素も含有するポリマーである請求項１又は２記載の含酸素ポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

( 0 0 0 1 )

【発明の属する技術分野】本発明は、含酸素ポリマー組成物に関し、詳しくは含酸素ポリマーに対して、有機顔料、特定の構造を有するアルキルベンゾエート化合物及び特定の構造を有するヒンダードアミン系光安定剤を配合したことにより、変色防止に優れた含酸素ポリマー組成物に関する。

[ 0 0 0 2 ]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】含酸素ポリマー成形品は、引張強度、曲げ強度、曲げ弾性、耐衝撃性、引張クリープ、疲労強度等の多くの機械的強度に優れているだけでなく、耐熱性及び成形性にも優れるため、各種工業部品に広く使われている。しかし、従来の含酸素ポリマー成形品は、短期的な使用状況では、上記のように優れた機械的特性を示すが、長期的な使用、特に屋外での長期使用においては、熱、酸素又は光的作用によつて熱可塑性樹脂自体が劣化し、表面外觀が悪化する。

\* ドアミン系光安定剤を0.001～5重量部、及び

(c) 有機顔料を0.05~10重量部配合してなる含酸素ポリマー組成物。

【化】】

り、機械的特性が著しく損なわれる等、実用に耐えなくなる場合があり、耐候性の面からは必ずしも満足できるものではなかった。

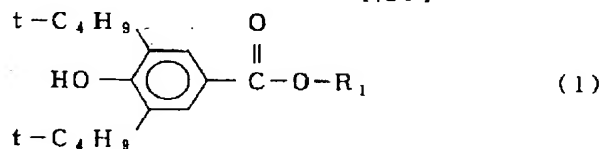
【0003】従来、含酸素ポリマー成形品の耐候性の改良については、種々の検討、提案がなされている。例えば、ポリアセタール樹脂は、自動車等の外装部品や電気機器、事務機器等の用途に使用されており、日光、蛍光灯や大気にさらされる条件下で耐久性が要求されているが、特開平6-184402号公報では、ポリアセタール樹脂にベンゾトリアゾールや芳香族ベンゾエート、ベンゾフェノン等の光安定剤とヒンダードアミン光安定剤、さらに脂肪族エステルを添加したポリアセタール樹脂組成物が提案されている。この公報に記載のポリアセタール樹脂組成物は、ある程度耐候性は向上しているものの、着色材料を配合した際には十分な耐候性は得られていなかった。また、特開平10-182874号公報では、ケーブルシース用材料として、ポリアミド樹脂にヒンダードフェノール、リン系加工安定剤、ヒンダードアミン光安定剤、トリアゾール系紫外線吸収剤を配合した組成物が開示されている。この公報に記載の組成物は、着色材料を配合した場合でもある程度の耐候性は認められるものの、長期耐候性に関して実用上満足できるものではなかった。

【0004】また、繊維やフィルム、成形品等の分野で使用されるポリエステルエラストマの耐候性の改善方法として、特開平11-158358号公報では、ポリエステルエラストマに対して、ヒンダードアミン系光安定

剤、ヒンダードフェノール系化合物、リン又はチオホスファイト系化合物、紫外線吸収剤を配合することが開示されている。さらに不飽和ポリエステル樹脂の耐候性を上げるためにコーティング剤としてウレタン樹脂組成物が使用されているが、特開平11-171942号公報では、ウレタンアクリレートに対してヒンダードアミン系光安定剤及びベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を配合することが開示されている。しかしながら、これらの方法では、ある程度含酸素ポリマーの耐候性の向上は認められるものの、長期的な使用、特に屋外での長期使用においては、熱、酸素又は光の作用によって樹脂自体が劣化し、表面外観が悪化したり、機械的特性が著しく損なわれる等、実用に耐えなくなる場合があり、耐候性の面からは必ずしも満足できるものではなかった。

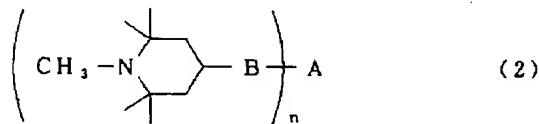
【0005】従って、本発明の目的は、長期耐候性に優れた着色剤含有含酸素ポリマー組成物を提供することにある。

【0006】



(式中、 $R_1$  は炭素原子数1～30のアルキル基を表す。)

【0009】



(式中、 $n$ は、1～10の整数を表し、 $A$ は、(ポリ)カルボン酸化合物から $n$ 個のOH基を除いた残基又は(ポリ)シアヌル酸化合物から $n$ 個のOH基を除いた残基を表し、 $B$ は、酸素原子、 $-NH-$ 、炭素原子数1～8のアルキル基 $R^*$ を有する $-NR^*$ を表す。)

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の含酸素ポリマー組成物について詳述する。本発明で用いられる含酸素ポリマーとしては、各種ポリカーボネート(PC)やポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリヘキサメチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；ポリメタクリル酸メチル(PMMA)；ポリアセタール(POM)；ポリアミド(PA)；ポリフェニレンオキシド(PPO)；ポリスルホン(PS)；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)；ポリアリルスルホン(PAS)；ポリイミド(PI)；ポリアミドイミド(PAI)；ポリアミノビスマレイド(PABI)；ポリエーテルイミド(PEI)；オレフィン・ビニルアル

\*【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、含酸素ポリマーに対して、ベンゾエート系光安定剤のうちアルキルベンゾエート系化合物の光安定剤に相当する3,5-ジアルキル-4-ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル及びヒンダードアミン系光安定剤を添加することにより、着色剤で調色された場合でも優れた耐候性を奏することを知見した。

【0007】本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、含酸素ポリマー100重量部に、(a)光安定剤として下記〔化3〕の一般式(1)で表されるアルキルベンゾエート化合物を0.001～5重量部、(b)下記〔化4〕の一般式(2)で表されるヒンダードアミン系光安定剤を0.001～5重量部、及び(c)有機顔料を0.05～10重量部配合してなる含酸素ポリマー組成物を提供するものである。

【0008】

〔化3〕

コール共重合体；ビスマレイミドトリアジン樹脂；ポリウレタン；ポリアリレート；フェノール樹脂；シリコン樹脂；不飽和ポリエステル；ジアリルフタレート樹脂；エポキシ樹脂；ユリア樹脂；スチレンマレイン酸樹脂；スチレンマレイミド樹脂；ブタジエンメタクリル酸メチルスチレン(MBS)樹脂等のスチレン系高分子化合物；ポリカーボネートとスチレン系樹脂とのポリマーアロイ、ポリ酢酸ビニル等が挙げられる。

【0011】上記含酸素ポリマーとしては、主鎖に酸素を含有するポリマーや、窒素も含有するポリマーを用いるのが好ましい。上記の主鎖に酸素を含有するポリマーとしては、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリフェニレンオ

キシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリルスルホン、ポリアリレート、シリコン樹脂等が挙げられる。また、上記の窒素も含有するポリマーとしては、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリウレタン、ユリア樹脂等が挙げられる。

【0012】本発明で用いられる含酸素ポリマーは、必要に応じて含酸素ポリマーを2種以上組み合わせたものでもよく、また含酸素ポリマー以外の熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂を組み合わせ使用してもよい。上記の含酸素ポリマー以外の熱可塑性樹脂としては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-3-メチルブテン、ポリメチルペンテン、エチレン/プロピレンブロック又はランダム共重合体等の $\alpha$ -オレフィン重合体等のオレフィン系高分子化合物、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリフェニルスルフィド等が挙げられ、上記熱硬化性樹脂としては、メラミン樹脂が挙げられる。ただし、これらの含酸素ポリマー以外の樹脂の配合割合は、含酸素ポリマー100重量部に対して50重量部以下である。

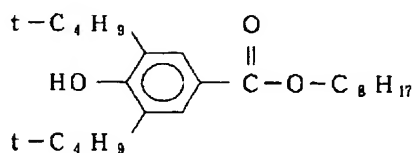
【0013】本発明で用いられる前記一般式(1)で表されるアルキルベンゾエート化合物におけるR<sub>1</sub>で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、第三ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ベヘニル、トリアコンチル等が挙げられる。

【0014】一般式(1)で表されるアルキルベンゾエート化合物としては、より具体的には、下記【化5】～【化8】の化合物No. 1～No. 4が挙げられる。ただし、本発明は以下の例示になんら制限されるものではない。

【0015】

【化5】

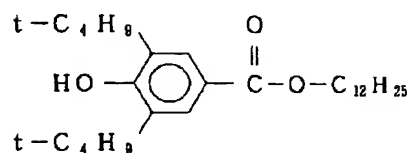
化合物No.1



【0016】

【化6】

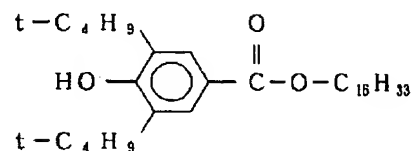
化合物No.2



【0017】

【化7】

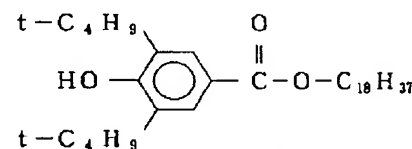
化合物No.3



【0018】

【化8】

化合物No.4



【0019】上記アルキルベンゾエート化合物の配合量は、前記含酸素ポリマー100重量部に対して0.001～5重量部、より好ましくは0.05～3重量部である。上記アルキルベンゾエート化合物の配合量が、0.001重量部未満では含酸素ポリマーに対して十分な耐候性が発揮されず、逆に5重量部を超えて添加してもブリード等の問題があり、それ以上の効果は期待できない。

【0020】本発明で用いられる前記一般式(2)で表されるヒンダードアミン系光安定剤において、Aで表される(ポリ)カルボン酸化合物からn個のOH基を除いた残基を供する該(ポリ)カルボン酸としては、酢酸、安息香酸、4-トリフルオロメチル安息香酸、サリチル酸、シュウ酸、マロン酸、スクシン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3,8-ジメチルデカン二酸、3,7-ジメチルデカン二酸、水添ダイマー酸、ダイマー酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、トリメリト酸、トリメシン酸、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸モノヘジアルキルエステル、ペンタン-1,3,5-トリカルボン酸、ペンタン-1,3,5-トリカルボン酸モノヘジアルキルエステル、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸モノヘトリアル

キルエステル、ペンタン-1, 2, 3, 4, 5-ペンタカルボン酸、ペンタン-1, 2, 3, 4, 5-ペンタカルボン酸モノヘテトラアルキルエステル、ヘキサン1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサカルボン酸、ヘキサン1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサカルボン酸モノヘンタアルキルエステル等、又はこれらのカルボン酸と下記に挙げる多価アミン又は多価アルコールとの縮合物が挙げられる。

【0021】上記多価アミンとしては、例えば、下記の(脂肪族ポリアミン)、(脂環式ポリアミン)、(芳香族ポリアミン)、(その他のポリアミン)等が挙げられる。

(脂肪族ポリアミン) ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、N', N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン等のポリエチレンポリアミン類、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等のポリエーテルポリオール末端OHをアミノ基に変えたポリエーテルポリアミン類。

(脂環式ポリアミン) メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルネンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノメチルピペラジン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン。

(芳香族ポリアミン) m-キシレンジアミン、 $\alpha$ -(m/pアミノフェニル)エチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジメチルジフェニルメタン、ジアミノジエチルジフェニルメタン、ジメチルチオトルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、ジチオジアニン。

(その他のポリアミン) ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、イソホロンジアミン、ピペラジン及びその誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、イソフタル酸ジヒドラジド。

【0022】上記多価アルコールとしては、例えば、下記の(二価)及び(三価以上)のアルコールが挙げられる。

(二価) エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコ

ール、トリエチレングリコール、ビス-( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン等の脂肪族ジオール類、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオール等の脂環式ジオール類。

(三価以上) グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキシトール類、ペンチトール類、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジベンエリスリトール、テトラメチロールプロパン。

【0023】また、本発明で用いられる前記一般式

(2)で表されるヒンダードアミン系光安定剤において、Aで表される(ポリ)シアヌル酸化合物からn個のOH基を除いた残基を供する該(ポリ)シアヌル酸化合物とは、多価アミン又は多価アルコールで連結してもよいシアヌル酸である。斯かる多価アミン及び多価アルコールとしては、例えば、上記のカルボン酸と縮合物を形成する上記の多価アミン及び多価アルコールと同様のものが挙げられる。

【0024】また、前記一般式(2)におけるB中のR'で表される炭素原子数1~8のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、1-エチルベンチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシルが挙げられる。

【0025】前記一般式(2)で表されるヒンダードアミン系光安定剤としては、より具体的には、例えば、

1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルステアレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルメタクリレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-{トリス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルオキシカルボニル)ブチルカルボニルオキシ}エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジ

ル)・(トリデシル) - 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート等が挙げられる。

【0026】該ヒンダードアミン系光安定剤は耐候性向上の点で、本発明において使用される前記アルキルベンゾエート化合物と相乗効果を奏する。これらのヒンダードアミン系光安定剤は、単独でも2種以上併用してもよい。上記ヒンダードアミン系光安定剤の配合量は、前記含酸素ポリマー100重量部に対して0.001~5重量部、より好ましくは0.01~3重量部である。上記ヒンダードアミン系光安定剤の配合量が、0.001重

10 量部未満では、十分な効果が得られず、また5重量部を超えて配合した場合は、それ以上の効果が期待できず、かえって物性を低下させる恐れがあるため、好ましくない。

【0027】また、本発明の組成物にはさらに必要に応じてリン系酸化防止剤を配合することができる。該リン系酸化防止剤としては、例えば、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ、ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、テトラ(C<sub>12-14</sub>, 混合アルキル)・ビスフェノールAジホスファイト、テトラ(トリデシル) - 4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル) - 1, 1, 3-トリス(2-メチル-5-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタントリホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)フルオロホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)オクチルホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ピフェニレンジホスホナイト等が挙げられる。これらの化合物の中でも特にトリス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ピフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトは、オルソ位に第三ブチル基を有するフェノール類から誘導されるリン系酸化防止剤であり、安定化効果が大きく好ましい。

【0028】上記リン系酸化防止剤の配合量は、前記含酸素ポリマー100重量部に対して好ましくは0.001~10重量部、より好ましくは0.01~5重量部である。上記リン系酸化防止剤の配合量が、0.001重量部未満では、十分な効果が得られず、また10重量部を超えて配合した場合は、それ以上の効果が期待でき

ず、かえって物性を低下させる恐れがあるため、好ましくない。

【0029】本発明の含酸素ポリマー組成物は、自動車内外装部品、電気部品等の用途において有機顔料で調色されて使用され、斯かる有機顔料としては、具体的には、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、縮合多環顔料等が挙げられる。アゾ系顔料としては、例えば、レーキレッドC、ウォッチングレッド、プリリアントカーミン6B等のアゾレーキ顔料、ホスタバームイエローH4G、ノババームイエローH2G、ノババームレッドHF T、PVファストイエローHG、PVファストイエローH3R、PVボルドーHF3R、PVカーミンHF4C、PVレッドHF2B、PVファストマルーンHMF01、PVファストブラウンHFR等のベンズイミダゾロン顔料、ジアリリドイエロー、ジアリリドオレンジ、ピラゾロンレッド、PVファストイエローHR等のジアリリド顔料、クロモフタルイエロー8GN、クロモフタルイエロー6G、クロモフタルイエロー3G、クロモフタルイエローGR、クロモフタルオレンジ4R、クロモフタルオレンジGP、クロモフタルスカーレットRN、クロモフタルレッドG、クロモフタルレッドBRN、クロモフタルレッドBG、クロモフタルレッド2B、クロモフタルブラウン5R等の縮合アゾ系顔料等が挙げられる。フタロシアニン系顔料としては、例えば、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン等が挙げられ、縮合多環顔料としては、PVファストピンクE、シンカシャレッドB、シンカシャレッドY等のキナクリドン系顔料、イルガジンイエロー2GLT、イルガジンイエロー3RLTN、クロモフタルオレンジ2G等のイソインドリノン系顔料、ベリレンレッド、ベリレンマルーン、ベリレンスカーレット等のベリレン系顔料、ベリノンオレンジ等のベリノン系顔料、ジオキサジンバイオレット等のジオキサジン系顔料、フィレスタイエローRN、クロモフタルレッドA3B、スレンブルー等のアントラキノン系顔料、バリオトールイエローL0960HG等のキノフタロン系顔料等が挙げられる。

【0030】上記有機顔料の配合量は、前記含酸素ポリマー100重量部に対して、0.05重量部未満では殆ど着色されず、10重量部を超えると樹脂組成物の物性が著しく低下するので0.05~10重量部が好ましく、0.1~5重量部がより好ましい。

【0031】上記有機顔料の他に必要に応じて他の無機顔料を用いてもよい。無機顔料の具体例としては、例えば、鉄黒、べんがら、亜鉛フェライト顔料等の酸化鉄系顔料、酸化チタン、ニッケルアンチモンチタンイエロー、クロムアンチモンチタンイエロー等のチタン系顔料、群青、コバルトブルー、酸化クロム、スピネルグリーン等の青・緑系無機顔料、その他カーボンブラック、硫化亜鉛、アルミニウム粉等が挙げられる。

【0032】また、本発明の組成物には、本発明の目的



を阻止しない範囲で、汎用の添加剤を用いることができる。これらの添加剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤；チオエーテル系酸化防止剤；ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、前記一般式(1)で表される化合物以外のベンゾエート系、トリアジン系等の光安定剤；前記一般式(2)以外のヒンダードアミン系光安定剤；ステアリン酸カルシウム、ステアリル乳酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸ナトリウム等の金属石鹸類；ハイドロタルサイト類；アルミニウム-p-第三ブチルベンゾエート、ジベンジリデンソルビトール、ジ-p-メチルベンジリデンソルビトール、ビス(4-第三ブチルフェニル)ホスフェートナトリウム塩、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスフェートナトリウム塩等の造核剤；帯電防止剤；難燃剤；滑剤；タルク、炭酸カルシウム、ガラス繊維等の無機充填剤；重金属不活性化剤；充填剤；可塑剤；エポキシ化合物；有機錫化合物；発泡剤；加工助剤等を配合することができる。

【0033】上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、ステアリル-β-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ステアリル-β-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、1, 6-ヘキサメチレンビス[β-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[β-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサメチレンビス[β-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[β-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-(β-3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、1, 3, 5-トリリス[β-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-β-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4-第二ブチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス[3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシド]グリコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、1, 1'-3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート等が挙げられる。

【0034】上記チオエーテル系酸化防止剤としては、ジラウリル、ジミリスチル、ジステアリル-チオジプロピオネート等のジアルキルチオジプロピオネート類、ペンタエリスリトールテトラ(ドデシルチオジプロピオネート)等のアルキル(C=8~18)チオジプロピオネートのエステルが挙げられる。

【0035】また、前記一般式(1)で表される化合物以外の光安定剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類；(2'-2-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、(2'-2-ヒドロキシ-5'-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第三ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-5'-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール等の2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3', 5'-ジ第三ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類；2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス-(2, 4-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシロキシ)1, 3, 5-トリアジン等のトリアジン系；2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類；エチル-α-シアノ-β, β-ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類が挙げられる。

【0036】また、前記一般式(2)以外のヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルベンゾエート、

10

20

30

40

50

ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-ビペリジルメタクリレート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-(トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ)エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等が挙げられる。

【0037】塩化シアヌル縮合型ヒンダードアミン系化合物としては、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン等が挙げられる。

【0038】また、高分子量型ヒンダードアミン系化合物としては、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テ

トラメチル-4-ビペリジルアミノ)ヘキサン/ジプロモエタン重縮合物等が挙げられる。

【0039】上記の他の添加剤は、1種類又は2種類以上混合で用いてもよく、その総配合量は、前記含酸素ポリマー100重量部に対して、0.001重量部未満では効果が得られず、また10重量部を超えると添加効果の向上が得られないばかりかコストが高くなるので、0.001重量部から10重量部である。

【0040】本発明の含酸素ポリマー組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形、積層成形等の公知の各手段でアイロン、ドライヤー等の熱機具の耐熱部品、コネクタ、スイッチ、ケース等の電子・電気部品、パソコン、FAX、複写機の部品、タンク、エンジンカバー、ドアミラー、バンパー等の自動車内外部品、時計、カメラ、ガスバーナー等の部品等の用途に用いられる。

【0041】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0042】(実施例1及び比較例1)下記表1~3に示す配合物を、二軸押出機で240℃で混練し、ペレットイザーでペレットをそれぞれ作成した。これらのペレットを用い、成型温度240℃、金型温度80℃で射出成型法で試験片をそれぞれ作成した。これらの試験片を用いて、サンシャインウェザーメーター(雨なし)による温度83℃、50%加湿による960時間紫外線照射後の伸び残率(%)及び480時間紫外線照射後の色差(ΔE)を反射法にて測定した。それらの結果を下記表1~3に示す。

【0043】

【表1】

10

20

30

(配合量の単位：重量部)

	実 施 例				
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
ナイロン 6 *1	100	100	100	100	100
(フェノール系酸化防止剤) AO-80 *2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) PEP-24 *3	0.1	—	—	—	—
(リン系酸化防止剤) PEP-36 *4	—	0.1	—	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) 2112 *4	—	—	0.1	—	—
(アルキルベンゾエート) 前記化合物No. 3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(Nメチル-HALS) LA-52 *6	0.1	0.1	0.1	0.05	0.3
酸 化 チ タ ン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
フタロシアニンブルー	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
960時間 伸 び 残 率 (%)	94	96	90	85	97
480時間 ΔE	0.3	0.3	0.5	0.7	0.2

{0044}

【表2】

(配合量の単位：重量部)

		実 施 例				
		1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
ナ イ ロ ン 6		100	100	100	100	100
(フェノール系酸化防止剤) AO-80		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) PEP-24		0.1	—	—	—	—
(リン系酸化防止剤) PEP-36		—	0.1	—	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) 2112		—	—	0.1	—	—
(アルキルベンゾエート) 前記化合物No. 3		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
N メ チ ル H A L S	LA-52	—	—	—	0.05	0.3
	LA-62 *7	0.1	—	—	—	—
	LA-63 *8	—	0.1	—	—	—
	化合物B *9	—	—	0.1	—	—
酸 化 チ タ ン		1.0	1.0	1.0	—	—
(有機顔料) フタロシアニンブルー		0.3	0.3	0.3	—	—
(有機顔料) 縮合アゾ系 Pigment Red		—	—	—	1.2	1.2
960時間 伸び残率 (%)		94	90	83	80	92
480時間 ΔE		0.3	0.5	0.8	1.0	0.6

[0045]

【表3】

(配合量の単位：重量部)

	比較例					
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
ナイロン 6	100	100	100	100	100	100
(フェノール系酸化防止剤) AO-80	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
(リン系酸化防止剤) PEP-36	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(アルキルベンゾエート) 前記化合物No. 3	—	0.1	—	—	0.1	—
(フェニルベンゾエート) 化合物C *10	0.1	—	0.1	0.1	—	0.1
(Nメチル-HALS) LA-52	0.1	—	—	—	—	—
(NH-HALS) LA-57 *11	—	0.1	0.1	—	—	0.1
(NH-HALS) LA-67 *12	—	—	—	0.1	0.1	—
酸化チタン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—
(有機顔料) フタロシアニンブルー	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—
(有機顔料) 縮合アゾ系 Pigment Red	—	—	—	—	—	1.2
960時間 伸び残率 (%)	70	40	62	45	65	70
480時間 ΔE	2.5	4.0	1.7	2.3	2.2	1.5

【0046】上記表1～3中の\*1～\*12の注釈は下記の通りである。

\*1：ユニチカナイロン6

\*2：3, 9-ビス〔2-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルヒドロキシナモイロキシ)-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン

\*3：ビス〔2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル〕ペンタエリスリトールジホスファイト

\*4：ビス〔2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル〕ペンタエリスリトールジホスファイト

\*5：トリス〔2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル〕ホスファイト

\*6：テトラキス〔1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル〕-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート

\*7：ビス〔トリデシル〕ビス〔1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル〕・ジ〔トリデシル〕-

1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート

\*8：3, 9-ビス〔1, 1-ジメチル-2〔トリス〔2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルオキシカルボニル〕ブチルカルボニルオキシ〕エチル〕2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン

\*9：1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス〔N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミド〕-s-トリアジン-6-イル〕-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン

\*10：2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート

\*11：テトラキス〔2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル〕-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート

\*12：ビス〔2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル〕・ジ〔トリデシル〕-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート

【0047】（実施例2及び比較例2）ポリアセタール樹脂（ポリプラスチック（株）製：商品名「ジュラコンM90」）100重量部に対して、下記の表4及び表5に示す各安定剤を添加し、ヘンシェルミキサーで混合後、40mm単軸押出機を用いて230℃で熔融混練し、ペレット状の組成物をそれぞれ調製した。次いでこれらのペレットから射出成形機を用いて200℃で試験片を成形し、下記の方法によりクラック発生時間を測定した。

【0048】（クラック発生時間）試験片をウェザーメ\*

＊ーターにより83℃の条件下で照射後、試験片の表面のクラックの有無を10倍のルーペで観察し、初めてクラックが発生した時間をもってクラック発生時間とした。さらに実施例1と同様の方法で1000時間後の伸び残率（%）及び反射法にて色差（ $\Delta E$ ）を測定した。但し色差測定の実露時間は1000時間とする。それらの結果を下記の表4及び表5に示す。

【0049】

【表4】

（配合量の単位：重量部）

		実 施 例			
		2-1	2-2	2-3	2-4
ポリアセタール樹脂		100	100	100	100
（フェノール系酸化防止剤） AO-80		0.1	0.1	0.1	0.1
（リン系酸化防止剤） PEP-36		0.1	0.1	0.1	0.1
（アルキルベンゾエート） 前記化合物No. 3		0.3	0.3	0.3	0.3
N メ チ ル H A L S	LA-52	0.3	—	—	—
	LA-62	—	0.3	—	—
	LA-63	—	—	0.3	—
	化合物C *13	—	—	—	0.3
酸 化 チ タ ン		1.0	1.0	1.0	1.0
（有機顔料） フタロシアニンブルー		0.3	0.3	0.3	0.3
クラック発生時間		1500	1400	1300	1300
1000時間後 伸 び 残 率 (%)		73	70	65	64
1000時間 耐候性 $\Delta E$		10.5	11.2	11.8	12.0

【0050】

【表5】

(配合量の単位：重量部)

	比較例				
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
ポリアセタール樹脂	100	100	100	100	100
(フェノール系酸化防止剤) AO-80	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) PEP-36	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(アルキルベンゾエート) 前記化合物No. 3	—	0.3	—	—	0.3
(フェニルベンゾエート) 化合物C	0.3	—	0.3	0.3	—
(Nメチル-HALS) LA-52	0.3	—	—	—	—
(NH-HALS) LA-57	—	0.3	0.3	—	—
(NH-HALS) LA-67	—	—	—	0.3	—
(NH-HALS) 化合物D *14	—	—	—	—	0.3
酸化チタン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(有機顔料) フタロシアニンブルー	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
クラック発生時間	1200	1100	1000	900	1000
1000時間後 伸び残率 (%)	55	48	44	38	45
1000時間 耐候性 ΔE	16.8	17.8	17.5	18.0	17.5

【0051】上記の表4及び表5中の\*13及び\*14の注釈は下記の通りである。

\*13：1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン

\*14：1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン

【0052】(実施例3及び比較例3)下記の表6及び

表7に示す配合物を、押出機で210℃で混練し、ペレタイザーでペレットをそれぞれ作成した。これらのペレットを用い、成型温度200℃、金型温度80℃で射出成型法でダンベル型の試験片をそれぞれ作成した。これらの試験片を用いて、クラック発生時間及びサンシャインウェザーメーター(雨なし)による1000時間紫外線照射後のΔYIを反射法にて測定した。それらの結果を下記の表6及び表7に示す。

【0053】

【表6】



(配合量の単位：重量部)

		実 施 例			
		3-1	3-2	3-3	3-4
エーテル系ウレタン		100	100	100	100
(フェノール系酸化防止剤) AO-80		0.1	0.1	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) PEP-36		0.1	0.1	0.1	0.1
(アルキルベンゾエート) 前記化合物No. 3		0.1	0.1	0.1	0.1
N メ チ ル H A L S	LA-52	0.1	—	—	—
	LA-62	—	0.1	—	—
	LA-63	—	—	0.1	—
	化合物B	—	—	—	0.1
(有機顔料) フタロシアニンブルー		1.2	1.2	1.2	1.2
クラック発生時間		1800	1900	1700	1700
1000時間後 $\Delta Y I$		6.0	5.4	6.2	6.3

【0054】

【表7】

(配合量の単位：重量部)

	比較例				
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
エーテル系ウレタン	100	100	100	100	100
(フェノール系酸化防止剤) AO-80	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) PEP-36	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(アルキルベンゾエート) 前記化合物No. 3	—	0.1	—	—	0.1
(フェニルベンゾエート) 化合物C	0.1	—	0.1	0.1	—
(Nメチル-HALS) LA-52	0.1	—	—	—	—
(NH-HALS) LA-57	—	0.1	0.1	—	—
(NH-HALS) LA-67	—	—	—	0.1	—
(NH-HALS) 化合物D *14	—	—	—	—	0.1
(有機顔料) フタロシアニンブルー	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
クラック発生時間	1400	1200	1100	1000	1000
1000時間後 $\Delta Y.I$	9.3	8.7	10.2	11.5	11.0

【0055】参考例1～3

30

前記の実施例2-1、比較例2-1及び比較例2-3の配合において有機顔料を配合しない以外は、前記の実施例2-1、比較例2-1及び比較例2-3と同様にして試験体をそれぞれ作成し、前記と同様のクラック発生時間、1000時間後の伸び残率(%)及び色差( $\Delta E$ )を測定した。それらの結果を下記表8に示す。

【0056】

【表8】



29

(配合量の単位:重量部)

	参 考 例		
	1	2	3
ポリアセタール樹脂	100	100	100
(フェノール系酸化防止剤 AO-80)	0.1	0.1	0.1
(リン系酸化防止剤) PEP-36	0.1	0.1	0.1
(アルキルベンゾエート) 前記化合物No. 3	0.3	—	—
(フェニルベンゾエート) 化合物C	—	0.3	0.3
(Nメチル-HALS) LA-52	0.3	0.3	—
(NH-HALS) LA-57	—	—	0.3
クラック発生時間	2000	1900	1800
1000時間後 伸び残率(%)	79	77	75
1000時間 耐候性 ΔE	8.6	8.9	9.0

(16)

特開2001-342362

30

\*【0057】上記表1～7の結果より、アルキルベンゾエート化合物及びN-メチルヒンダードアミン化合物を併用添加することにより、調色された場合でも優れた耐候性のある含酸素ポリマーが得られることが確認された。アルキルベンゾエート化合物の代わりにフェニルベンゾエート化合物を使用した場合及びN-メチルヒンダードアミン化合物の代わりにNH-ヒンダードアミン化合物を使用した場合は、十分な耐候性は得られなかった。

- 10 【0058】ただし、上記表8より明らかなように、有機顔料が配合されていない含酸素ポリマーの強度及び耐候性は、配合されるベンゾエート系光安定剤及びヒンダードアミン系光安定剤の種類による性能差は認められなかった。以上のように、有機顔料が配合されることによって、従来の含酸素ポリマーでは著しく強度及び耐候性が低下する(比較例)のに対し、本発明では、特定のアルキルベンゾエート化合物及び特定の構造を有するヒンダードアミン系光安定剤を含酸素ポリマーに配合させることにより、有機顔料が配合された場合でも強度及び耐候性に優れた含酸素ポリマーが得られることがわかる。

【0059】

【発明の効果】本発明の含酸素ポリマーは、有機顔料を含有するにもかかわらず長期耐候性に優れたものである。

\*

フロントページの続き

(72)発明者 石井 学  
埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化  
工業株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BF021 BF051 BG061 BH011  
BH021 BN161 CB001 CC041  
CC161 CD001 CF051 CF061  
CF071 CF161 CF211 CG001  
CH071 CH091 CK021 CL001  
CM041 CN031 CP031 EH126  
EU077 EU187 EW068 EW128  
FD046 FD047 FD078 FD090